

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 4 月 3 日 (03.04.2003)

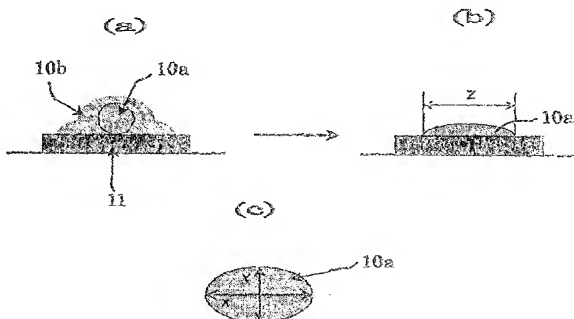
PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/026835 A1

- (51) 国際特許分類: B23K 35/363, H05K 3/34 475-0066 愛知県 半田市 乙川源内林町 1-2-1 5 Aichi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/09946
- (22) 国際出願日: 2002 年 9 月 26 日 (26.09.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
 特願2001-295165 2001 年 9 月 26 日 (26.09.2001) JP
 特願2002-16301 2002 年 1 月 25 日 (25.01.2002) JP
 特願2002-16302 2002 年 1 月 25 日 (25.01.2002) JP
 特願2002-93702 2002 年 3 月 29 日 (29.03.2002) JP
 特願2002-97483 2002 年 3 月 29 日 (29.03.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本油脂株式会社 (NOF CORPORATION) [JP/JP]; 〒150-0013 東京都 渋谷区 恵比寿 4 丁目 2 0 番 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 斎藤 俊 (SAITO, Shun) [JP/JP]; 〒470-2504 愛知県 知多郡 武豊町 熊野 2 1-1-2 7 Aichi (JP). 中里 克己 (NAKASATO, Katsumi) [JP/JP]; 〒475-0923 愛知県 半田市 春日町 2-1 0 Aichi (JP). 加藤 行浩 (KATO, Yukihiko) [JP/JP]; 〒470-2345 愛知県 知多郡 武豊町 西門 8 番地 Aichi (JP). 中田 庸 (NAKATA, Isao) [JP/JP]; 〒
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FLUX COMPOSITION FOR SOLDER, SOLDER PASTE, AND METHOD OF SOLDERING

(54) 発明の名称: はんだ用フラックス組成物、はんだペースト及びはんだ付方法



(57) Abstract: A flux composition for solders which has a high wetting ability and is excellent in reliability after bonding and storage stability; a solder paste; and a soldering method comprising these. The flux composition comprises at least one compound having a blocked carboxy group and selected from the group consisting of (X) compounds obtained by reacting a carboxylic acid compound with a vinyl ether compound, (Y) compounds obtained by reacting a carboxylic anhydride compound with a hydroxy vinyl ether compound, and (Z) compounds obtained by subjecting a product of the reaction of an acid anhydride with a polyhydric alcohol to addition polymerization with a divinyl ether compound. The flux composition is noncurable.

[続葉有]

WO 03/026835 A1



(57) 要約:

高いぬれ性を発現すると共に、接合後の信頼性に優れ、貯蔵安定性に優れたはんだ用フラックス組成物、はんだペースト及びこれらを用いたはんだ付方法であって、該フラックス組成物は、カルボン酸化合物とビニルエーテル化合物とを反応させて得た化合物（X）、無水カルボン酸化合物とヒドロキシビニルエーテル化合物とを反応させて得た化合物（Y）、及び酸無水物と多価アルコールとの反応物をジビニルエーテル化合物で付加重合させた化合物（Z）からなる群より選択された、ブロックされたカルボキシル基を有する少なくとも1種の化合物を含み、且つ非硬化性である。

明細書

はんだ用フラックス組成物、はんだペースト及びはんだ付方法

技術分野

本発明は、プリント基板に電子部品を実装する際やハイブリット IC(HIC)のはんだ付の際に用いるフラックス組成物、はんだペースト及びはんだ付方法に関する。

背景技術

プリント基板への電子部品の実装には、はんだ付が多用されている。はんだ付方法としては、被接合金属表面の酸化皮膜をフラックスにより除去し、洗浄した後、はんだ付する方法、はんだ粉末とフラックスとを混合したはんだペーストを用いる方法が広く行われている。

はんだ用フラックスは、製品の優れた品質や信頼性を保つために、高絶縁性、非腐食性、長期安定性、他部品の材質変化が生じないことが要求され、作業性を良好にするために、有毒ガスの発生がないこと、金属表面の酸化物を除去し該表面を包み込み、溶融はんだのもつ表面張力を低下させるような良好なはんだ付性を有すること、べとつきがないこと、洗浄する場合に洗浄が容易であることが要求される。

フラックスは、通常、樹脂、活性剤、溶剤及びその他の添加剤を含み、一般に、金属基板表面に塗布又は該基板をフラックスに浸漬して用いる。はんだペーストは、固体又は液状のフラックスとはんだ粉末とを混練した粘ちょうペーストである。はんだペーストに用いるフラックスは、通常、ロジン化合物、チキソトロピー性付与剤、活性剤、溶剤、分散安定剤を含む。フラックスのベース樹脂としては、天然ロジン、重合ロジン、水添ロジン、不均化ロジン等のロジン化合物が用いられ、活性剤としては、アジピン酸、セバシン酸、クエン酸等の有機酸が用いられる。

フラックスに配合するロジン化合物中のカルボキシル基又は活性剤である有機酸中のカルボキシル基は、金属表面の金属酸化物を除去し、はんだ付性向上に有効である。しかし、これらは、はんだ接合後に残渣となり、イオンの、機械的作用により接合後の信頼性に悪影響を及ぼす。また、フラックスを含むはんだペーストの場合は、前記カルボキシル基がはんだペースト自体の保存安定性に悪影響を及ぼす。特に、近年の鉛フリーはんだに対して使用されるフラックス成分は、鉛フリーはんだのぬれ性の悪さから比較的強い活性剤を多く使用する必要がある。しかし、活性剤の活性を高くしたり、活性剤の量を多くすると、はんだ接合の信頼性が損なわれ、また、はんだペー

ストの保存安定性も損なわれる。このように、フラックスやはんだペーストに要求されるぬれ性と、信頼性及び保存安定性等の他の要求性能とは相反する関係にあるため、これら全ての要求を同時に満たすことは困難であり、しかも、活性剤等の種類や量が極めて限定された範囲で使用せざるを得ない。

フラックスの洗浄剤としては、従来、フッ素系溶剤、塩素系溶剤が使用されているが環境問題からその使用は制限されつつある。また、炭化水素系溶剤やアルコール系溶剤は、毒性、引火性の問題がある。従って、フラックスの洗浄剤としては、水の使用が最も好ましいが、水洗浄により十分な洗浄が得られるフラックスやはんだペーストは得られていない。フラックスを水洗浄する場合、揮発しないフラックス成分は水洗浄性である必要があり、揮発性を有する溶剤もリフロー時にその一部が残存することがあるので該溶剤も水洗浄性であることが好ましい。一般に、フラックス成分のベース樹脂であるロジン化合物は、水洗浄性に乏しく、水洗浄するためのフラックスには使用し難い。

また、固形分の少ない低残渣の無洗浄フラックスも市販されているが、現状においては、後工程に樹脂モールドやワイヤーボンディング工程を行う場合、信頼性等が十分であるとは言えない。一般に、市販の無洗浄型はんだペーストは、固形分を少なくしたり、ハロゲン化合物を含有させない等の工夫がなされているが、はんだ付後、ロジン等の樹脂成分又は活性剤成分の残渣が必ず発生する。特に、活性剤による残渣は、信頼性を著しく悪化させる。一方、ロジン等の樹脂の残渣は、主に家電用、一部の車載用のプリント基板におけるはんだ付では余り問題にならない。しかし、HICのはんだ付では、残渣が少しでも存在する場合、フリップチップの端子リークや回路腐食を引き起こす要因となり、更に、後工程のワイヤボンディングにおける信頼性に問題が生じる。

そこで、特開平 2-290693 号公報又は特開平 2-25291 号公報において、アルコールを用いてはんだペーストをリフローする無残渣タイプのはんだ付方法が提案されている。そして、特開平 2-290693 号公報には、はんだ融点より 30℃程度高い沸点を有する 1 価アルコール、多価アルコール、エーテル等のアルコール類をはんだ粉末に混合したペーストが開示されている。しかし、このようなはんだペーストは、残渣がない材料として期待できる反面、非還元雰囲気或いは通常のリフロー温度においては良好なはんだのぬれ性が期待できないという問題がある。

ところで、特開 2001-239395 号公報には、(A)1 分子中にブロックされたカルボキシル基を 1 個以上有する化合物と、(B)1 分子中にカルボキシル基と加熱により化学結合を形成しうる反応性官能基を 2 個以上有する化合物とを含有するはんだ付用の熱硬化性フラックスが提案されている。しかし、該フラックスは、反応性官能基を 2 個以上有する化合物である(B)成分を必須に含むので、(A)成分のブロックされたカルボキシル基を有する化合物を熱架橋により硬化させる作用を示し、熱硬化による硬化物が残存する無洗浄型のフラックスであって、洗浄型、若しくは残渣を実質的に生じない無洗浄型である非硬化型のフラックスとは、その反応や作用、更には要求性能が全く異なるものである。

発明の開示

本発明の目的は、高いぬれ性を発現すると共に接合後の信頼性に優れ、しかも貯蔵安定性に優れたはんだ用フラックス組成物及びはんだペーストを提供することにある。

本発明の別の目的は、非還元雰囲気或いは通常のリフロー温度においても良好なはんだぬれ性が発現すると共に接合後の信頼性に優れ、しかも貯蔵安定性に優れたはんだ用フラックス組成物及びはんだペーストを提供することにある。

本発明の他の目的は、高いぬれ性を発現すると共に接合後の信頼性に優れるはんだ付を、容易に行うことが可能なはんだ付方法を提供することにある。

本発明によれば、カルボン酸化合物とビニルエーテル化合物とを反応させて得た化合物(X)、無水カルボン酸化合物とヒドロキシビニルエーテル化合物とを反応させて得た化合物(Y)、及び酸無水物と多価アルコールとの反応物をジビニルエーテル化合物で付加重合させた化合物(Z)からなる群より選択された、ブロックされたカルボキシル基を有する少なくとも 1 種の化合物(以下、化合物(A)ということがある)を含み、非硬化性であるはんだ用フラックス組成物が提供される。

また本発明によれば、前記はんだ用フラックス組成物と、はんだ粉末とを含むはんだペーストが提供される。

更に本発明によれば、前記フラックス組成物を基板の電極部に設ける工程(A)と、はんだバンプを形成した電子部品を準備する工程(B)と、工程(A)で得られた基板に工程(B)で準備した電子部品を搭載する工程(C)と、工程(C)で得られた電子部品を備える基板をリフローして実装する工程(D1)とを含むはんだ付方法が提供される。

更にまた本発明によれば、前記工程(A)と、工程(A)でフラックス組成物を設けた基

板に、フロー法又はディップ法によりはんだを供給する工程(D2)とを含むはんだ付方法が提供される。

また本発明によれば、前記はんだペーストを基板の電極部にプリントする工程(X)、工程(X)で得られた基板に電子部品を搭載する工程(Y)及び工程(Y)で得られた電子部品を備える基板をリフローして実装する工程(Z)を含むはんだ付方法が提供される。

図面の簡単な説明

図 1 は、実施例で行ったはんだボールのぬれの広がり測定する方法を説明するための説明図である。

図 2 は、実施例 3-1 においてフリップチップ IC を実装する工程を説明するための説明概略図である。

図 3 は、実施例 3-2 におけるフロー工程における噴流はんだ付によるはんだ付方法を説明するための説明概略図である。

図 4 は、実施例 3-3 で行ったはんだ付方法を説明するための説明概略図である。

図 5 は、実施例 1-17 で調製したフラックスに用いた、(S-4)及び(A-1)の熱重量分析の結果を示すグラフである。

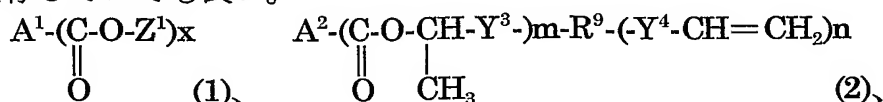
発明の好ましい実施の態様

以下本発明を詳細に説明する。

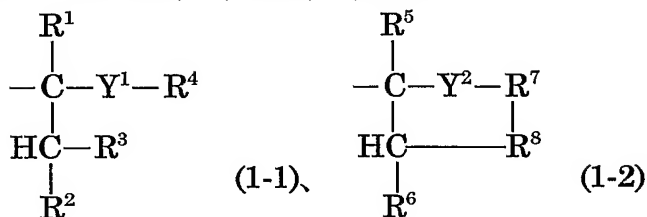
本発明のフラックス組成物は、ブロックされたカルボキシル基を有する化合物(A)を含み、1 分子中にカルボキシル基と化学結合を形成しうる反応性官能基を 2 個以上有する化合物を含まない非硬化性の組成物である。

前記化合物(A)は、カルボン酸化合物とビニルエーテル化合物とを反応させて得た化合物(X)、無水カルボン酸化合物とヒドロキシビニルエーテル化合物とを反応させて得た化合物(Y)、及び酸無水物と多価アルコールとの反応物をジビニルエーテル化合物で付加重合させた化合物(Z)からなる群より選択された少なくとも 1 種の化合物を含む。

化合物(X)としては、例えば、式(1)又は式(2)で示される化合物等が挙げられる。ここで、各式においては、全てのカルボキシル基がブロックされた形で表されているが、本発明の所望の目的を損なわない限り、ブロックされていないカルボキシル基が一部残存していても良い。



式(1)中、 x は 1～6 の整数を示し、 A^1 はカルボン酸残基から $-(COO-)_x$ を除いた基を示し、 Z^1 は式(1-1)又は(1-2)を示す。



但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 及び R^6 は独立に水素原子又は炭素数 1～50 の有機基を示し、 R^4 、 R^7 及び R^8 は独立に炭素数 1～50 の有機基を示し、 Y^1 及び Y^2 は独立に酸素原子又はイオウ原子を示す。式(2)中、 A^2 はカルボン酸残基から $-(COO-)_m$ を除いた基を示し、 Y^3 及び Y^4 は独立に酸素原子又はイオウ原子、 R^9 は炭素数 1～50 の有機基を示す。 m は 1～6 の整数、 n は 0～5 の整数を示す。

前記化合物(X)の原料となるカルボン酸化合物としては、1 価の脂肪族カルボン酸、2 価以上の多価脂肪族カルボン酸、1 価の芳香族カルボン酸、2 価以上の多価芳香族カルボン酸等が挙げられ、特に、ロジン類、脂肪族ジカルボン酸が好ましい。

前記カルボン酸化合物の具体例としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、グルタル酸、2,4-ジエチルグルタル酸、2,4-ジメチルグルタル酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、ジグリコール酸等のジカルボン酸、カプリル酸、ラウリル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキン酸、ベヘニン酸、リノール酸、オレイン酸、リノレン酸等の脂肪酸、乳酸、ヒドロキシピバリン酸、ジメチロールプロピオン酸、クエン酸、リンゴ酸、グリセリン酸等のヒドロキシカルボン酸、等の脂肪族カルボン酸；安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の芳香族カルボン酸；天然ロジン、重合ロジン、水添ロジン、不均化ロジン、部分変性ロジン等のロジン化合物が挙げられる。ここで、天然ロジン、重合ロジン、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、グルタル酸、2,4-ジエチルグルタル酸が、レオロジー、活性及び信頼性の点から好ましい。

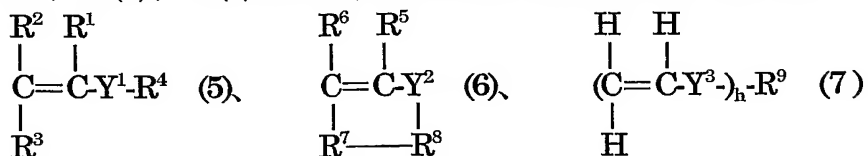
前記化合物(X)の原料となるビニルエーテル化合物としては、脂肪族ビニルエーテル、脂肪族ビニルチオエーテル、環状ビニルエーテル又は環状ビニルチオエーテルが挙げられる。

前記脂肪族ビニルエーテルとしては、例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニ

ルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のモノビニルエーテル化合物；ブタンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル等のジビニルエーテル化合物；トリメチロールプロパントリビニルエーテル等のトリビニルエーテル化合物；ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル等のテトラビニルエーテル化合物等が挙げられる。また、脂肪族ビニルチオエーテルとしては、前記脂肪族ビニルエーテルの例示に対応するチオ化合物が挙げられる。

前記環状ビニルエーテルとして、例えば、2,3-ジヒドロフラン、3,4-ジヒドロフラン、2,3-ジヒドロ-2H-ピラン、3,4-ジヒドロ-2H-ピラン、3,4-ジヒドロ-2-メトキシ-2H-ピラン、3,4-ジヒドロ-4,4-ジメチル-2H-ピラン-2-オン、3,4-ジヒドロ-2-エトキシ-2H-ピラン、3,4-ジヒドロ-2H-ピラン-2-カルボン酸ナトリウム等が挙げられる。また、環状ビニルチオエーテルとしては、前記環状ビニルエーテルの例示に対応するチオ化合物等が挙げられる。

これらの中でも、原料の入手性や得られる化合物(X)の分解開始温度の点から、n-プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、1,4-ブタンジオールジビニルエーテルが好ましい。ここで、ビニルエーテルとしては、式(5)、式(6)又は式(7)で示される構造の化合物が挙げられる。



尚、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 、 $\text{Y}^1 \sim \text{Y}^3$ は前記に同じであり、 R^9 は多官能ビニルエーテル化合物由来の残基を示し、 h は2～8の整数を示す。

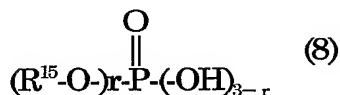
本発明のフラックス組成物において、有機溶剤洗浄型フラックスを製造する場合の化合物(X)としては前記原料のカルボン酸化合物及びビニルエーテル化合物の種類は特に制限はない。水洗浄型フラックスを製造する場合の化合物(X)としては、原料のカルボン酸化合物として水溶性のものをを用いた化合物(X)であればよく、ビニルエーテル

化合物は揮発するので特に制限はない。無洗浄型フラックスを製造する場合の化合物(X)としては、原料のカルボン酸化合物として沸点 300℃以下のものを用いた化合物(X)であればよく、ビニルエーテル化合物は揮発するので特に制限はない。また、本発明のフラックス組成物が、後述する 1 分子中にカルボキシル基と加熱により化学結合を形成しうる反応性官能基を 1 個有する化合物を含む場合の無洗浄型フラックスを製造する際の化合物(X)としては、前記原料のカルボン酸化合物及びビニルエーテル化合物の種類は特に制限はない。

前記化合物(X)を製造するために、カルボン酸化合物とビニルエーテル化合物とを反応させるには、例えば、反応温度 30～200℃、好ましくは 50～150℃、反応時間 10 分～6 時間、好ましくは 20 分～5 時間の条件で行うことができる。反応の終点は、例えば、反応系の酸価を測定し、酸価が 5mgKOH/g 以下になった時点が好ましく、従って、反応物の酸価は 5mgKOH/g 以下が好ましい。特に、化合物(X)のカルボキシル基の全てがブロックされるように反応を行うことが好ましいが、カルボキシル基の一部が残存していても本発明の目的が損なわれなければ良い。

前記反応においては、反応促進のために酸触媒が使用できる。また、反応系を均一にし、反応を容易にする目的で有機溶媒も使用できる。

前記反応促進に用いる酸触媒としては、例えば、式(8)で示される酸性リン酸エステルが挙げられる。



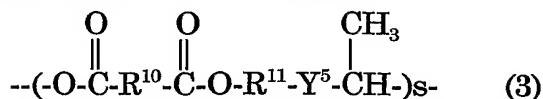
式(8)中、R¹⁵は炭素数 3～10 のアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を示し、r は 1 又は 2 である。該酸性リン酸エステルとしては、例えば、n-プロパノール、n-ブタノール、n-ヘキサノール、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール等の第一級アルコール類、又はイソプロパノール、2-ブタノール、2-ヘキサノール、2-オクタノール、シクロヘキサノール等の第二級アルコール類のリン酸モノエステル類若しくはリン酸ジエステル類が挙げられる。酸触媒は、単独又は 2 種以上を組合わせて使用できる。

前記反応系を均一にし反応を容易にする有機溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、芳香族石油ナフサ、テトラリン、テレピン油、ソルベッソ #100 又はソルベッソ #150(エクソン化学(株)登録商標)等の芳香族炭化水

素；ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸 n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸 n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸第二ブチル、酢酸アミル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、酢酸メトキシブチル等のエステル及びエーテルエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、メチルオキサイド、メチルイソアミルケトン、エチルブチルケトン、エチルアミルケトン、ジイソブチルケトン、ジエチルケトン、メチルプロピルケトン、ジイソプロピルケトン等のケトン類；トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル類；ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド等が挙げられる。有機溶媒は、単独又は2種以上を組合わせて用いることができる。

本発明のフラックス組成物において、化合物(X)の配合割合は、組成物全量に対して通常 5～95 重量%、特に 10～90 重量%が好ましい。5 重量%未満では、はんだぬれ性が悪くなり、95 重量%を超えると残渣の洗浄性が悪くなり信頼性が低下するので好ましくない。

前記化合物(Y)としては、式(3)で示される化合物が挙げられる。ここで、式(3)においては、全てのカルボキシル基がブロックされた形で表されているが、所望の目的を損なわない限り、ブロックされていないカルボキシル基が一部残存していても良い。また、ヒドロキシビニルエーテルの片方の基に反応した他のヒドロキシル基又はビニル基が残存していても良い。

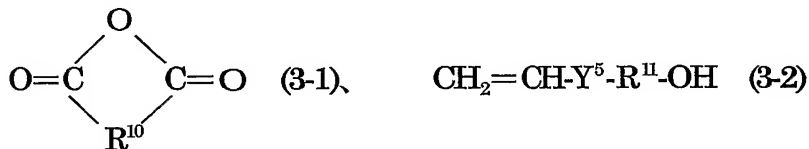


式(3)中、 R^{10} は置換又は無置換の炭素数 1～50 の 2 価の脂肪族基もしくは芳香族基、 R^{11} は炭素数 1～50 の 2 価の炭化水素基又はグリコール残基、 Y^5 は酸素原子又はイオウ原子を示し、 s は 1～500 の整数を示す。

前記化合物(Y)は、1 分子あたりカルボキシル基 2 個以上有するカルボン酸の無水物である酸無水物と、1 分子あたりビニルエーテル基 1 個及び水酸基 1 個を有するヒドロキシビニルエーテル又は 1 分子あたりビニルチオエーテル基 1 個及び水酸基 1 個を有するヒドロキシビニルチオエーテルからなるヒドロキシビニルエーテル化合物とを

反応させることにより得られる。

酸無水物としては、例えば、式(3-1)で示される化合物が挙げられ、ヒドロキシビニルエーテル化合物としては、式(3-2)で示されるヒドロキシビニルエーテル又はヒドロキシビニルチオエーテルが挙げられる。



式中、 R^{10} 、 R^{11} 、 Y^5 は前記式(3)と同様である。

式(3-1)で示される酸無水物としては、例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、4-メチルテトラヒドロ無水フタル酸、4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、3-メチルテトラヒドロ無水フタル酸、ドデセニル無水コハク酸、無水フタル酸、ジグリコール酸無水物、グルタル酸無水物等が挙げられる。

式(3-2)で示されるヒドロキシビニルエーテルとしては、例えば、ヒドロキシメチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ヒドロキシペンチルビニルエーテル、ヒドロキシヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシヘプチルビニルエーテル、ヒドロキシオクチルビニルエーテル、ヒドロキシノニルビニルエーテル、4-ヒドロキシシクロヘキシルビニルエーテル、3-ヒドロキシシクロヘキシルビニルエーテル、2-ヒドロキシシクロヘキシルビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、トリエチレングリコールモノビニルエーテル、テトラエチレングリコールモノビニルエーテル等が挙げられる。また、式(3-2)で表されるヒドロキシビニルチオエーテルとしては、例えば、前記ヒドロキシビニルエーテルの例示に対応する化合物が挙げられる。

化合物(Y)としては、無水コハク酸とヒドロキシビニルエーテルとから誘導される化合物が代表的に挙げられる。

本発明のフラックス組成物において、有機溶剤洗浄型フラックスを製造する場合の化合物(Y)としては前記原料の酸無水物及びヒドロキシビニルエーテル化合物の種類は特に制限はない。水洗浄型フラックスを製造する場合の化合物(Y)としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、ジグリコール酸無水物、無水イタコン酸、無水シトラコン

酸及びグルタル酸無水物からなる群より選択される少なくとも1種と、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル及びトリエチレングリコールモノビニルエーテルからなる群より選択される少なくとも1種との反応物等が好ましい。ここで、本発明における水洗浄型とは、化合物(A)をフラックスやはんだペーストに配合した場合に、分解して水で洗浄できることを意味し、必ずしもそれ自体が水溶性であるとは限らない。また、水洗浄型における洗浄剤は、水に限定されるものではなく、水-アルコール、水-リモネン、水-グリコールエーテル等の準水系の洗浄剤が使用できる。

無洗浄型フラックスを製造する場合の化合物(Y)としては、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、4-メチルテトラヒドロ無水フタル酸及び4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸からなる群より選択される少なくとも1種の酸無水物と、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ヒドロキシペンチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルチオエーテル、ヒドロキシプロピルビニルチオエーテル及びヒドロキシブチルビニルチオエーテルからなる群より選択される少なくとも1種のヒドロキシビニルエーテル化合物との反応物等が好ましい。また、本発明のフラックス組成物が、後述する1分子中にカルボキシル基と加熱により化学結合を形成しうる反応性官能基を1個有する化合物を含む場合の無洗浄型フラックスを製造する際の化合物(Y)としては、前記原料の酸無水物及びヒドロキシビニルエーテル化合物の種類は特に制限はない。

前記酸無水物とヒドロキシビニルエーテル化合物とを反応させる際の反応比は、当量比が1:0.5~5であればよい。反応温度は、通常、室温~200℃の範囲であれば良く、好ましくは室温~150℃である。反応時間は反応進行状況に応じて適宜選定でき、通常1~100時間である。反応の終点は、例えば、反応系の酸価を測定し、酸価が20mgKOH/g以下になった時点が好ましい。従って、反応物の酸価は20mgKOH/g以下が好ましい。特に、化合物(Y)のカルボキシル基の全てがブロックされるように反応を行うことが好ましいが、末端等のカルボキシル基が残存していても本発明の目的が損なわれなければ良い。また、反応促進のために前述の式(8)で示される酸性リン酸エステル等の酸触媒を用いることもできる。

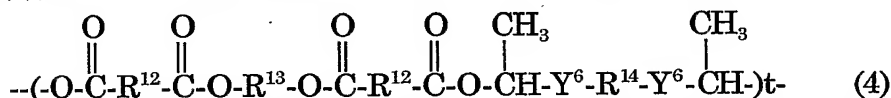
酸触媒の使用量は特に制限されないが、酸無水物とヒドロキシビニルエーテル化合物との合計量100重量部に対して通常0.01~5重量部、特に0.1~1重量部が好ましい。

反応には、反応系を均一にし反応を容易にする目的で前述の化合物(X)を製造する際に使用可能な有機溶媒等も使用できる。有機溶媒の使用量は特に限定されないが、酸無水物とヒドロキシビニルエーテル化合物との合計量 100 重量部に対して、通常 5～95 重量部、好ましくは 10～90 重量部、特に好ましくは 20～80 重量部である。

化合物(Y)の重量平均分子量(Mw)は、通常 300～100000、特に 500～50000 が好ましい。Mw が 300 未満では、はんだペーストに用いた場合、はんだ印刷適性が低下し、100000 を超えるとはんだボールが多くなるため好ましくない。

本発明のフラックス組成物において、化合物(Y)を用いる場合の含有割合は特に限定されないが、組成物全量に対して 5～95 重量%、特に 10～90 重量%が好ましい。

前記化合物(Z)としては、例えば、分子内に、カルボン酸がビニル基の不飽和基に付加したヘミアセタール基及び、カルボン酸と水酸基とのエステル基を有する式(4)で示される化合物が挙げられる。ここで、式(4)においては、全てのカルボキシル基がブロックされた形で表されているが、所望の目的を損なわない限り、ブロックされていないカルボキシル基が一部残存していても良い。また反応末端基は、ジビニルエーテルの片方のビニル基が反応し、他方のビニル基が二重結合のまま残存していても良い。



式(4)中、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} は独立に 2 価の有機残基、 Y^6 は酸素原子又はイオウ原子を示し、 t は 1～500 の整数を示す。

化合物(Z)は、酸無水物と多価アルコールとの反応物(以下、変性カルボン酸化合物ということがある)をジビニルエーテル化合物で付加重合させた化合物であり、フラックス組成物を水洗浄型とするのに好適に用いることができる。化合物(Z)の Mw は、通常 500～500000、特に 1000～50000 が好ましい。Mw が 500 未満では、はんだペーストに用いた場合の印刷性が低下し、500000 を超えるとはんだボールが多くなるため好ましくない。

化合物(Z)の原料となる酸無水物としては、例えば、前記式(3-1)で示される酸無水物が挙げられ、その例示としても前述の具体例が好ましく挙げられる。中でも、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸が好ましく、特に無水コハク酸は、水洗浄性、作業性、多価アルコールとの反応性及び得られる化合物の溶剤に対する溶解性、他の樹脂に対する相溶性の点から好ましい。

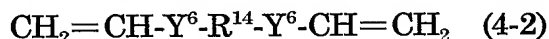
化合物(Z)の原料となる多価アルコールとしては、式(4-1)で示される化合物等が挙げられる。



式(4-1)中、 R^{13} は前記式(4)の R^{13} と同様である。

多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ペンタンジオール、ジメチルブタンジオール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。中でも、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコールは入手性及び反応性の点から好ましい。

化合物(Z)の原料となるジビニルエーテル化合物としては、式(4-2)で示される化合物等が挙げられる。



式(4-2)において、 Y^6 及び R^{14} は、式(4)の Y^6 及び R^{14} と同様である。

ジビニルエーテル化合物としては、例えば、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1,4-ビスビニルオキシメチルシクロヘキセン、エチレングリコールジビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、1,4-シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、及びこれらに対応するジビニルチオエーテルが挙げられる。中でも、ジエチレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテルは沸点及び反応性の点から好ましい。

化合物(Z)の製造において、前記原料の組合せとしては、酸無水物として、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸又はこれらの混合物、多価アルコールとして、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール又はこれらの混合物、ジビニルエーテルとして、ジエチレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル又はこれらの混合物の組合わせが好ましい。

本発明のフラックス組成物において、有機溶剤洗浄型フラックスを製造する場合の化合物(Z)としては前記原料の種類は特に制限はない。水洗浄型フラックスを製造する場合の化合物(Z)としては、原料の酸無水物として無水コハク酸、無水マレイン酸、ジ

グリコール酸無水物、無水イタコン酸、無水シトラコン酸及びグルタル酸無水物からなる群より選択される少なくとも1種を用い、また、多価アルコールとして、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン及びペンタエリスリトールからなる群より選択される少なくとも1種を用いて製造した化合物(Z)が好ましい。無洗浄型フラックスを製造する場合の化合物(Z)としては、酸無水物と多価アルコールとの反応物の沸点が 300℃以下のものを用いた化合物(Z)であればよく、ジビニルエーテル化合物は揮発するので特に制限はない。また、本発明のフラックス組成物が、後述する1分子中にカルボキシル基と加熱により化学結合を形成しうる反応性官能基を1個有する化合物を含む場合の無洗浄型フラックスを製造する際の化合物(Z)としては、前記原料の種類は特に制限はない。

前記化合物(Z)を調製するための変性カルボン酸化合物の製造は、例えば、酸無水物と多価アルコールとを、無溶媒又は適当な溶媒中で室温～200℃において反応させることにより得ることができる。反応の終点は、例えば、得られる樹脂半酸価と全酸価を測定して反応率が98%以上となった時点が好ましい。

前記変性カルボン酸化合物と前記ジビニルエーテル化合物とを反応させる際の反応比は、当量比で通常 1.0 : 0.5～5.0、好ましくは 1.0 : 1.0～4.0、特に好ましくは 1.0 : 1.0～3.0 である。

前記化合物(Z)を製造するために、前記変性カルボン酸化合物とジビニルエーテル化合物との反応は、例えば、温度 30～200℃、好ましくは 50～150℃、反応時間 10 分～6 時間、好ましくは 20 分～5 時間の条件で行うことができる。反応の終点は、例えば、反応系の酸価を測定し、酸価が 10mgKOH/g 以下、特に 5mgKOH/g 以下になった時点が好ましい。従って、反応物の酸価は、10mgKOH/g 以下、特に 5mgKOH/g 以下が好ましい。化合物(Z)のカルボキシル基の全てがブロックされるように反応を行うことが好ましいが、末端等のカルボキシル基が残存していても本発明の目的が損なわれなければ良い。

これらの反応においては、反応促進のために酸触媒が使用できる。また、反応系を均一にし、反応を容易にする目的で有機溶媒も使用できる。このような酸触媒及び有機溶媒は、前述の化合物(X)の説明において例示した化合物等が同様に挙げられる。溶

媒は、フラックスに配合する場合は、脱溶媒して使用してもよいが、生産性の点から、溶媒を使用しないか、水洗浄性の溶媒を用いて反応させるか、フラックス又ははんだペーストとして使用する条件のもとで、分解又は揮発する溶媒の使用が望ましい。このような溶媒としては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、メチルエチルケトンが挙げられる。

前記酸触媒の使用量は特に制限されないが、前記変性カルボン酸化合物とジビニルエーテル化合物との合計量 100 重量部に対して、通常 0.01～5.0 重量部、特に 0.1～1.0 重量部が好ましい。また、前記有機溶媒の使用量は特に限定されないが、変性カルボン酸化合物とジビニルエーテル化合物との合計量 100 重量部に対して、5～95 重量部、好ましくは 20～80 重量部である。

化合物(Z)をフラックス組成物に配合する際の配合割合は特に限定されないが、通常 10～100 重量%、好ましくは 50～90 重量%である。10 重量%未満では配合した本来の効果が損なわれるので好ましくない。化合物(Z)は、例えば、ウレタン成分、ポリエステル成分が結合されていても良い。

本発明のフラックス組成物において、化合物(A)としての化合物(X)～(Z)は組合せて配合することもできる。組合せ及び配合割合は、その目的に応じて適宜選択できる。例えば、化合物(Y)に化合物(X)を組合せて用いる場合、化合物(X)の配合割合は、組成物全量に対して 0.1～30 重量%、特に、1～20 重量%が好ましい。

本発明のフラックス組成物において用いる前記化合物(A)は、加熱、又は紫外線や電子線等の活性線の照射によりブロックされたカルボキシル基のブロックが分解し、反応性のカルボキシル基が生成する。例えば、化合物(Z)の場合、主鎖中のヘミアセタールエステル構造が分解し、対応する低分子量化合物が生成する。

該分解反応は、熱潜在性触媒又は光触媒により助長されるので、本発明のフラックス組成物には、これらを含有させることが好ましい。

熱潜在性触媒としては、例えば、ハロゲンカルボン酸類、スルホン酸類、硫酸モノエステル類、リン酸モノ及びジエステル類、ポリリン酸エステル類、ホウ酸モノ及びジエステル類等のプロトン酸； BF_3 、 FeCl_3 、 SnCl_4 、 AlCl_3 、 ZnCl_2 等のルイス酸をルイス塩基で中和した化合物、オニウム化合物又はこれらの混合物等が挙げられる。中でも、プロトン酸、ルイス酸をルイス酸とトリアルキルホスフェートとの混合物、スルホン酸エステル類、リン酸エステル類、オニウム化合物又はこれらの混合物等が挙

げられる。

具体的には、p-トルエンスルホン酸のピリジン塩、ドデシルベンゼンスルホン酸のピリジン塩、ナフタレンスルホン酸のピリジン塩、ナフタレンジスルホン酸のピリジン塩；三フッ化ホウ素、三塩化アルミニウム、塩化第一チタン、酸化第二チタン、塩化第一鉄、塩化第二鉄、塩化亜鉛、臭化亜鉛、塩化第一錫、塩化第二錫、臭化第一錫、臭化第二錫等の金属ハロゲン化物；トリアルキルホウ素、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルハロゲン化アルミニウム、モノアルキルハロゲン化アルミニウム、テトラアルキル錫等の有機金属化合物；ジイソプロポキシエチルアセトアセテートアルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、イソプロポキシビス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、モノアセチルアセトナト・ビス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、トリス(n-プロピルアセトアセテート)アルミニウム、トリス(n-ブチルアセトアセテート)アルミニウム、モノエチルアセトアセテート・ビス(アセチルアセトナト)アルミニウム、トリス(アセチルアセトナト)アルミニウム、トリス(プロピオニルアセトナト)アルミニウム、アセチルアセトナト・ビス(プロピオニルアセトナト)アルミニウム、ジイソプロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタニウム、ジイソプロポキシ・ビス(アセチルアセトナト)チタニウム、テトラキス(n-プロピルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(アセチルアセトナト)ジルコニウム、テトラキス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、ジクロロ・ビス(アセチルアセトナト)錫、ジブチル・ビス(アセチルアセトナト)錫、トリス(アセチルアセトナト)鉄、トリス(アセチルアセトナト)クロム、トリス(アセチルアセトナト)ロジウム、ビス(アセチルアセトナト)亜鉛、トリス(アセチルアセトナト)コバルト等の金属キレート化合物；ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫エステルマレート、ナフテン酸マグネシウム、ナフテン酸カルシウム、ナフテン酸マンガン、ナフテン酸鉄、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸銅、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸ジルコニウム、ナフテン酸鉛、オクチル酸カルシウム、オクチル酸マンガン、オクチル酸鉄、オクチル酸コバルト、オクチル酸亜鉛、オクチル酸ジルコニウム、オクチル酸錫、オクチル酸鉛、ラウリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸コバルト、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸鉛等の金属石鹸が挙げられる。

光触媒としては、例えば、 β -ケトスルホン、イミノスルホナート、ベンゾインスルホナート、O-ニトロベンジルスルホナート、アデカオプトマーSP シリーズ(商品名、

旭電化工業(株)製)が挙げられる。

前記熱潜在性触媒又は光触媒は、単独でも、2 種以上組合わせて使用しても良く、配合割合は、化合物(A)100 重量部に対して、通常 0.01~10 重量部である。該使用量が 0.01 重量部未満では触媒効果が十分に発揮されず、10 重量部を超えると分解した低分子化合物が着色したり、副反応が生じる恐れがあるので好ましくない。

本発明のフラックス組成物は、前記化合物(A)の他に、要求性能等に応じて、活性剤、溶剤、チクソ性付与剤、酸化防止剤、防錆剤及びキレート剤からなる群より選択される少なくとも 1 種を配合することができる。

活性剤としては、例えば、塩化水素酸及び臭化水素酸のアミン塩、カルボン酸及びそのアミン塩が挙げられる。具体例としては、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、n-プロピルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の塩化水素酸塩又は臭化水素酸塩；シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、グルタル酸、2,4-ジエチルグルタル酸、2,4-ジメチルグルタル酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、乳酸、ジグリコール酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、リノール酸、オレイン酸、安息香酸、ヒドロキシピバリン酸、ジメチロールプロピオン酸、クエン酸、リンゴ酸、グリセリン酸、ステアリン酸、アラキン酸、ベヘニン酸、リノレン酸又はそれらのアミン塩が挙げられる。

活性剤を配合する場合の含有割合は、組成物全量に対して 1~30 重量%、特に、1~20 重量%が好ましい。

前記溶剤は、通常の汎用溶媒の中から適宜選択でき、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール；酢酸エチル、乳酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；セロソルブ、ブチルセロソルブ等のグリコール誘導体；エチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、ヘキシレングリコール、1,5-ペンタンジオール等のグリコール類；メチルカルビトール、ブチルカルビトール等のグリコールエーテル類；石油エーテル、ナフ

サ等の石油系溶剤が挙げられる。好ましくは、メチルエチルケトン、2-プロパノールが挙げられる。

溶剤を配合する場合の含有割合は、組成物全量に対して 5～95 重量%が好ましい。

前記チキソ性付与剤は特に限定されないが、例えば、硬化ひまし油(カスターワックス)、蜜ろう、カルナウバろう、ステアリン酸アミド、ヒドロキシステアリン酸ビスアミド等の脂肪酸アミド；低分子のポリエチレングリコール、高分子のポリエチレンオキサイド、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ジグリセリンモノオレート、デカグリセリンラウレート、デカグリセリンオレート、ジグリセリンモノラウレート、ソルビタンラウレート等の有機系チキソ性付与剤；シリカ粒子、カオリン粒子等の無機系のチキソ性付与剤が挙げられる。好ましくは、ポリエチレングリコール、カスターワックス、脂肪酸アミドが挙げられる。

チキソ性付与剤を配合する場合の含有割合は、組成物全量に対して 1～30 重量%が好ましい。

酸化防止剤及び／又は防錆剤を配合する場合の含有割合は、組成物全量に対して 0.01～30 重量%が好ましい。

本発明のフラックス組成物は、更に必要に応じて、つや消し剤、着色剤、消泡剤、分散安定剤、キレート化剤等を配合することもできる。

本発明のフラックス組成物の例としては、例えば、化合物(A)5～95 重量%、活性剤 1～30 重量%、チキソ性付与剤 1～30 重量%、酸化防止剤及び／又は防錆剤 0.01～30 重量%、及び溶剤 8～95 重量%を含む組成物が挙げられる。

本発明のフラックス組成物には、無洗浄型フラックスや無洗浄型はんだペーストとするために、1 分子中にカルボキシル基と加熱により化学結合を形成しうる反応性官能基を 1 個有する化合物(以下、単官能性化合物(1)という)を配合することができる。このような単官能性化合物を配合することにより、使用後に化合物(A)や活性剤等が残存した場合でもこれらのカルボキシル基が単官能性化合物によりブロックされ、カルボキシル基が残存することによる悪影響が防止できるため、無洗浄型に使用できる。

前記単官能性化合物の官能基としては、例えば、エポキシ基、オキサゾリン残基、シラノール残基、アルコキシシラン基、ヒドロキシル基、アミノ基、イミノ基、イソシアネート基、シクロカーボネート基、ビニルエーテル基、ビニルチオエーテル基、

アミノメチロール基、アルキル化アミノメチロール基、アセタール残基、ケタール残基等が挙げられ、特にエポキシ基、オキサゾリン残基、ビニルエーテル基が好ましい。

前記エポキシ基を有する単官能性化合物としては、例えば、メチルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、デシルグリシジルエーテル、ステアリルグリシジルエーテル等の炭素数 1~20 の脂肪族アルコールのグリシジルエーテル；フェニルグリシジルエーテル、*t*-ブチルフェニルグリシジルエーテル等の芳香族グリシジルエーテル；ラウリン酸グリシジルエステル、ステアリン酸グリシジルエステル、オレイン酸グリシジルエステル等の炭素数 2~20 の脂肪酸のグリシジルエステルが挙げられる。これらの中でも作業時等における臭気発生を抑制する点からは、炭素数 12~20 の脂肪族アルコールのグリシジルエーテル、炭素数 6~10 の芳香族グリシジルエーテル、炭素数 12~20 の脂肪酸のグリシジルエステルが好ましく挙げられる。

前記オキサゾリン残基を有する単官能性化合物としては、例えば、2-メチル-2-オキサゾリン、4,4-ジメチル-2-オキサゾリン、5-メチル-2-オキサゾリン、4,5-ジメチル-2-オキサゾリン、4,4,5,5-テトラメチル-2-オキサゾリンが挙げられる。前記ビニルエーテル基を有する単官能性化合物としては、例えばアルキルビニルエーテルが挙げられる。

単官能性化合物を配合する場合の配合割合は、化合物(A)及び活性剤の合計量 100 重量部に対して、0.1~50 重量部が好ましい。

本発明のフラックス組成物の製造は特に限定されないが、例えば、前記各種材料を一括で仕込む方法、溶剤を容器に取り、各種材料を順次配合し溶解する方法等が挙げられる。配合する機械としては、例えば、真空攪拌装置、混練装置、ホモディスパー、スリーワンモータ等が挙げられる。配合時の温度、条件については特に限定されないが、10~30℃でクリーンルーム内での配合が好ましい。

本発明のはんだペーストは、前記フラックス組成物とはんだ粉末とを含む。

はんだ粉末は特に限定されないが、例えば、公知の Sn/Pb 合金、Sn/Ag 合金、Sn/Ag/Cu 合金、Sn/Cu 合金、Sn/Zn 合金、Sn/Zn/Bi 合金、Sn/Zn/Bi/In 合金、Sn/Bi 合金、Sn/In 合金が挙げられる。はんだ粉末の形状は、真球、不定形いずれでも良い。はんだ粉末の粒径は通常のものであれば良く、真球の場合、直径 20~60 μm が特に好ましい。

はんだ粉末を構成する合金組成も特に限定されないが、例えば、Sn63/Pb37、Sn

／Ag3.5、Sn／Ag3.5／Cu0.5、Sn／Ag2.9／Cu0.5、Sn／Ag3.0／Cu0.5、Sn／Bi58、Sn／Cu0.7、Sn／Zn9、Sn／Zn8／Bi3 等が好ましく挙げられる。なお数値は各金属の重量比を示す。鉛害等の廃棄処理の観点からは、鉛フリーのはんだが好ましい。はんだペースト用フラックスの配合量は、はんだペースト全量に対して、通常 1～50 重量%、特に 5～30 重量%、更には 5～15 重量%である。はんだ粉末が 50 重量%未満又は 99 重量%を超える場合は、必要なはんだ印刷適性が満足できないので好ましくない。最近の環境問題やリサイクルの観点から、はんだペーストとして鉛フリーが望ましい。

本発明のはんだペーストの製造法は、前記フラックス組成物に、前記はんだ粉末を常法により混練配合する方法が挙げられる。配合する機械としては、例えば、真空攪拌装置、混練装置、プラネタリーミキサーが挙げられる。配合時の温度及び条件は特に限定されないが、5～25℃で、窒素雰囲気下での配合が好ましい。配合割合は特に限定されないが、通常、フラックス組成物：はんだ粉末が重量比で 5～20：80～95 である。

はんだペーストを製造する際に必要により用いる溶剤としては、例えば、沸点 150℃以上の溶剤が好ましく、例えば、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルアセテート、ジプロピレングリコール、ジエチレングリコール-2-エチルヘキシルエーテル、 α -テルピネオール、ベンジルアルコール、2-ヘキシルデカノール、安息香酸ブチル、アジピン酸ジエチル、フタル酸ジエチル、ドデカン、テトラデセン、ドデシルベンゼン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、ヘキシレングリコール、1,5-ペンタンジオール、メチルカルビトール、ブチルカルビトールが挙げられる。好ましくは、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルアセテート等が挙げられる。

本発明のはんだペーストは、本発明の効果を損なわない範囲で必要に応じて、更に、酸化防止剤、つや消し剤、着色剤、消泡剤、分散安定剤、キレート剤等を適宜配合し

ても良い。

本発明のはんだペーストは、常法にしたがって、メタルマスク版を通してはんだ印刷機を用いてはんだ印刷し、電子部品、電子モジュール、プリント基板等の製造時のリフロー工程はんだ付用のはんだとして使用できる。好ましくは、以下に示す本発明のはんだ付方法が好ましい。

本発明のはんだ付方法としては、前記フラックス組成物を基板の電極部に設ける工程(A)と、はんだバンプを形成した電子部品を準備する工程(B)と、工程(A)で得られた基板に工程(B)で準備した電子部品を搭載する工程(C)と、工程(C)で得られた電子部品を備える基板をリフローして実装する工程(D1)とを含む方法、前記工程(A)と、工程(A)でフラックス組成物を設けた基板に、フロー法又はディップ法によりはんだを供給する工程(D2)とを含む方法、並びに本発明のはんだペーストを基板の電極部にプリントする工程(X)、工程(X)で得られた基板に電子部品を搭載する工程(Y)及び工程(Y)で得られた電子部品を備える基板をリフローして実装する工程(Z)を含む方法である。

本発明のはんだ付方法は、フラックス又ははんだペーストとして、本発明のフラックス組成物又ははんだペーストを用いる以外、各工程を公知の方法及び条件で行うことができる。

本発明のはんだ付方法においては、前述の本発明のフラックス組成物又ははんだペーストとして、水洗浄型を用いた場合には、前述の工程に加えて水洗浄工程を行うことができ、また、無洗浄型を用いた場合には、このような洗浄工程が必要ない。

本発明のフラックス組成物は、熱分解後、低分子量のカルボン酸化合物を生じる化合物(A)を含むので、高いフラックス活性を有し、接合後の信頼性に優れ、更に溶剂量を低減できる。また、本発明のはんだペーストは、電子製品の小型化、ファインピッチの要求に対応する、はんだペースト中のはんだ粉末の平均粒径の低下や、ベース樹脂又は活性剤の反応を大幅に抑制するため、保存安定性に優れると共に、ぬれ性に優れる。特に、従来のはんだのぬれ性、保存安定性が極端に悪いため実用が困難であった Sn/Zn 系の鉛フリーはんだペーストのぬれ性、保存安定性を改善することができる。また、本発明の組成物は非硬化型であるので、フラックス成分の残渣がほとんど若しくは全くなく、熱硬化型フラックスが使用できない、例えば、シリコンウエハーに直接 IC チップとはんだ付けするフラックス、フロー用フラックス、ディップ用フラックス等にも極めて有用である。

実施例

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに制限されない。

尚、例中の酸価は、JIS K 0070-3(1992)の方法に準じて、THF 溶液に、一定量の樹脂を溶解させ、フェノールフタレインを指示薬として、KOH/エタノール溶液にて滴定し測定した。粘度は、東機産業(株)製 EHD 型粘度計により温度 25°C、回転数 0.5~100rpm、測定時間 3 分間で測定した。分解開始温度は、セイコーインスツルメント(株)製の「TG/DTA220」により、昇温速度 10°C/分、窒素流量 50ml/分の条件で測定した。重量平均分子量(Mw)は、東ソー(株)製のゲル浸透クロマトグラフィー SC-8010(GPC)を用い、カラムとして昭和電工(株)製「SHODEX K-801」を用い、THF を溶離液とし、RI 検出器により測定してポリスチレン換算にて求めた。

また、例中の「天然ロジン」はハリマ化成(株)製、商品名「中国ロジン X」、「水添ロジン」は荒川化学工業(株)社製の商品名「パインクリスタル KE-604」、2-EHVE は 2-エチルヘキシルビニルエーテル、n-PVE は n-プロピルビニルエーテル、n-BuVE は n-ブチルビニルエーテル、TEGDVE はトリエチレングリコールジビニルエーテル、1,4-BDDVE は 1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、PMA はプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、商品名「リカシッド MH-700」は新日本理化(株)製のヘキサヒドロ無水フタル酸とメチルヘキサヒドロ無水フタル酸との混合物、HEVE はヒドロキシエチルビニルエーテル、HBVE はヒドロキシブチルビニルエーテル、DEGMVE はジエチレングリコールモノビニルエーテル、酸触媒はオクチル酸亜鉛とトリエタノールアミンを等モルで反応させた亜鉛錯体、商品名「エピオール SK」は日本油脂(株)社製のステアリルグリシジルエーテル、DEGHE はジエチレングリコールヘキシルエーテル、BCA はブチルカルビトールアセテート、PEG はポリエチレングリコール、TEG はトリエチレングリコールをそれぞれ示す。

合成例 1

温度計、還流冷却器、攪拌機を備えた 1L の 4 つ口フラスコに、天然ロジン 321g、2-EHVE を 209g 仕込み、30 分かけて常温から 120°C まで昇温させた。続いて、120°C で 2.5 時間反応させ、酸価が 5mgKOH/g 以下であることを確認し反応を停止させた。次いで、ロータリーエバポレーターにより未反応の 2-EHVE を留去し、粘度 6.8 ポイズの褐色清澄なロジン誘導体(R-1)を得た。配合組成、反応条件、ロジン誘導体(R-1)の収量、収率、酸価、粘度及び分解開始温度を表 1 に示す。

合成例 2～4

配合組成及び反応条件を表 1 に示すとおり変えた以外は、合成例 1 と同様にロジン誘導体(R-2)、ビニルエーテルブロック化アジピン酸(A-1)及び(A-2)を調製した。これらの物性を表 1 に示す。

表 1

生成物 (記号)		合成例 1	合成例 2	合成例 3	合成例 4
		(R-1)	(R-2)	(A-1)	(A-2)
配合組成 重量部	天然ロジン	321	—	—	—
	水添ロジン	—	502	—	—
	アジピン酸	—	—	260	—
	2,4-ジエチルグルタル酸	—	—	—	309
	2-EHVE	209	—	—	—
	n-PrVE	—	—	267	—
	n-BuVE	—	—	—	491
	TEGDVE	—	298	—	—
反応条件	温度(°C)	120	100	100	100
	時間(hrs)	2.5	2.0	2.5	4.0
収量 (g)		325	504	312	400
収率 (%)		61	63	59	50
酸価 (mgKOH/g)		4.5	3.9	2.1	2.5
粘度 (pois)		6.8	1.5	0.1	0.8
分解開始温度 (°C)		193	236	165	188

合成例 5 及び 6

温度計、還流冷却器、攪拌機を備えた 4 つ口フラスコに、表 2 に示す組成の単量体を仕込み 60°C を保持して均一になるまで攪拌した。次に、140°C に昇温し同温度を維持して反応を続け、樹脂半酸価と全酸価を測定して反応率が 98% 以上になった時点で反応を終了した。次に、減圧下、生成物から溶媒を除去しジオール及び酸無水物のハーフエステル化合物であるジカルボン酸ハーフエステル誘導体(H-1)及び(H-2)を得た。

表 2

生成物(記号)		合成例 5	合成例 6
		(H-1)	(H-2)
組成 重量部	無水コハク酸	58.3	48.9
	エチレングリコール	21.7	—
	ジエチレングリコール	—	31.1
	メチルエチルケトン	20.0	20.0

合成例 7～10

温度計、還流冷却器、攪拌機を備えた4つ口フラスコに、表3に示す組成の単量体を仕込み、30分かけて常温から120℃まで昇温させた。続いて、120℃を維持して反応を続け、混合後の酸価が10mgKOH/g以下又はカルボキシ基の水酸基に起因する 3543cm^{-1} の赤外吸収スペクトルが消失した時点を反応の終点とした。反応終了後、ロータリーエバポレーターにより未反応のジビニルエーテル及び溶媒を留去し、ポリヘミアセタールエステル樹脂(P-1)～(P-4)を得た。これらの物性値を表3に示す。

表 3

		合成例 7	合成例 8	合成例 9	合成例 10
生成化合物記号		(P-1)	(P-2)	(P-3)	(P-4)
原料組成重量部	アジピン酸	32.5	—	—	—
	2,4-ジエチルグルタル酸	—	30.6	—	—
	(H-1)	—	—	51.0	—
	(H-2)	—	—	—	50.7
	TEGDVE	—	39.4	—	—
	1,4-BDDVE	67.5	—	29.0	29.3
	PMA	—	30.0	20.0	20.0
収率 (%)		63.0	61.9	62.8	61.5
酸価(mgKOH/g)		9.3	8.5	3.2	4.3
粘度(Pa·s)		3.4	5.5	6.0	4.8
分解開始温度(℃)		224.0	243.7	239.3	239.9
重量平均分子量(Mw)		13000	60200	9700	11400

合成例 11～14

温度計、還流冷却器、攪拌機を備えた4つ口フラスコに、表4に示す組成の単量体を仕込み、30分かけて常温から110～120℃まで上昇させた後、110～120℃で4時間反応させた。混合後の酸価が20mgKOH/g以下であることを確認し反応を停止させた。次いで、ヘキサン/アセトン=9/1(容量比)の混合溶剤により、ポリマー分の再沈精製を行った。ロータリーエバポレーターを用い、混合液から溶剤を留去した後、真空ポンプにより真空乾燥して表4に示す特性を有する淡黄色透明の樹脂をそれぞれ得た。

表 4

		合成例 11	合成例 12	合成例 13	合成例 14
生成化合物記号		(S-1)	(S-2)	(S-3)	(S-4)
組成 重量部	無水コハク酸	24.3	22.2	19.2	—
	リカシット [®] MH-700	—	—	—	34.2
	HEVE	63.7	—	—	35.8
	HBVE	—	51.6	—	—
	DEGMVE	—	—	50.8	—
	PMA	12.0	26.2	30.0	30.0
収率 (%)		59.7	56.8	55.6	45.9
酸価(mgKOH/g)		15.3	12.1	17.5	15.3
粘度(ポイズ)		358	337	306	5200
分解開始温度(°C)		203	202	216.1	227.1
重量平均分子量(Mw)		4900	8900	5400	6300

実施例 1-1～1-9

合成例で調製したブロックカルボン酸化合物を用いて、表 5 に示す組成のフラックスを調製した。得られたフラックスについて以下の試験方法、評価方法で評価を行った。結果を表 5 に示す。

<はんだボール広がり率評価>

はんだボールのぬれの広がり率を、図 1 に示す測定法により測定した。即ち、粒径 0.76mm のはんだボール 10a を厚膜 Cu 導体 11 上に測定対象フラックス 10b と共に配置し(図 1(a))、大気中でピーク温度でリフローさせ(図 1(b))、その結果広がったはんだボールの粒径の平均値 Z を基にして百分率で求めた。尚、図 1(c)に示すように、はんだボールの広がりは一様とは限らないので、広がり具合の平均値 $Z(Z=(X+Y)/2)$ を算出して、広がり率を $(Z-0.76)/0.76 \times 100(\%)$ にて定義した。

使用したはんだボールは三井金属工業(株)社製であり、はんだボール広がり率評価(1)(以下、評価(1)という)では、Sn63/Pb37(重量比)のはんだボールを用いピーク温度 220°C で行い、評価(2)では Sn/Ag2.9/Cu0.5(重量比)のはんだボールを用いピーク温度 240°C で行い、評価(3)では Sn/Zn8.0/Bi3.0(重量比)のはんだボールを用いピーク温度 230°C で行った。

<残渣の洗浄性評価>

導体幅 0.318mm、導体間隔 0.318mm、重ね代 15.75mm、基板寸法 50mm×50mm

×1.6mm の楕形基板に、フラックスを塗布し、リフロー後の基板を、30℃に調節した D-リモネン又は脱イオン水に超音波中 5 分浸漬し、乾燥してから目視観察を行い、残渣の程度を 3 水準で評価した。目視では残渣が確認できないものを(a)、僅かに残渣が認められるものを(b)、明らかに残渣が残留したものを(c)とした。尚、D-リモネンを用いた評価を洗浄性(1)、脱イオン水を用いた評価を洗浄性(2)とする。

＜絶縁性評価＞

JIS Z3197 に基づき絶縁抵抗試験を行った。10¹¹Ω 以上を(a)、10⁹Ω 以上 10¹¹Ω 未満を(b)、10⁹Ω 未満を(c)とした。

表 5

		実 施 例								
		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9
配 合 組 成 重 量 部	(R-1)	16	72	—	—	—	—	—	—	—
	(R-2)	—	—	25	—	—	—	10	10	10
	(P-1)	18	18	—	—	—	—	—	—	—
	(P-2)	—	—	—	25	—	—	—	—	—
	(S-1)	—	—	—	—	25	—	15	15	15
	(S-2)	—	—	—	—	—	25	—	—	—
	(A-1)	—	—	—	—	5	5	—	—	—
	(A-2)	—	—	5	5	—	—	5	5	5
	カスターワックス	—	6	—	—	—	—	—	—	—
	酸触媒	—	—	—	—	—	—	—	0.1	—
	エピオール SK	—	—	—	—	—	—	—	—	5
	メチルエチルケトン	66	—	—	—	—	—	—	—	—
	DEGHE	—	—	—	—	70	70	—	—	—
	BCA	—	70	70	70	—	—	70	70	65
評 価 結 果	評価(1)(%)	85	85	90	89	89	89	89	90	89
	評価(2)(%)	82	82	85	83	87	87	82	83	85
	評価(3)(%)	12	15	80	8	85	85	11	12	80
	洗浄性(1)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)
	絶縁性	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)

実施例 1-10～1-17

合成例で調製したブロックカルボン酸化合物を用いて、表 6 に示す組成のフラックスを調製した。得られたフラックスについて実施例 1-1～1-9 と同様な評価を行った。尚、実施例 1-14 及び 1-17 については洗浄性評価の代わりに以下のリフロー後の残渣

評価を行った。結果を表 6 に示す。

＜リフロー後の残渣評価＞

洗浄性評価で使用した楕形基板と同様な基板に、フラックスを塗布し、リフロー後の基板の状態を目視観察して、残渣の程度を洗浄性評価と同様に 3 水準で評価した。

表 6

		実 施 例							
		1-10	1-11	1-12	1-13	1-14	1-15	1-16	1-18
配 合 組 成 重 量 部	(P-3)	90	—	—	—	—	—	—	—
	(P-4)	—	90	—	—	—	—	—	—
	(S-1)	—	—	25	—	—	25	25	—
	(S-3)	—	—	—	25	—	—	—	—
	(S-4)	—	—	—	—	25	—	—	25
	(A-1)	10	10	5	5	5	5	5	5
	PEG4000	—	—	—	—	—	10	—	—
	酸触媒	—	—	—	—	—	—	0.1	0.1
	TEG	—	—	70	70	—	60	70	—
	PMA	—	—	—	—	70	—	—	70
評 価 結 果	評価(1)(%)	86	85	89	85	89	85	89	89
	評価(2)(%)	81	80	87	84	89	85	87	89
	評価(3)(%)	12	15	80	8	85	85	11	12
	リフロー後の残渣	—	—	—	—	(a)	—	—	(a)
	洗浄性(2)	(a)	(a)	(a)	(a)	—	(a)	(a)	—
	絶縁性	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)

比較例 1-1～1-7

表 7 に示す市販の材料を所定の割合で配合してフラックスを調製した。得られたフラックスを用いて実施例 1-1～1-17 と同様に各評価を行った。結果を表 7 に示す。

表 7

		比 較 例						
		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7
配合組成 重量部	天然ロジン	12	—	13	13	—	—	—
	重合ロジン	4	25	12	12	—	—	—
	水添ロジン	2	—	—	—	—	—	—
	PEG4000	—	—	—	—	50	—	—
	グリセリン	—	—	—	—	—	50	100
	アジピン酸	5	5	5	—	5	—	—
	プロピルアミン-HBr	—	—	—	1	—	5	—
	2-プロパノール	77	70	70	74	—	—	—
	TEG	—	—	—	—	45	45	—
評価結果	評価(1)(%)	85	85	84	86	75	77	60
	評価(2)(%)	82	76	72	80	65	60	46
	評価(3)(%)	10	10	13	20	5	4	0
	リフロー後の残渣	—	—	—	—	—	—	(a)
	洗浄性(1)	(a)	(a)	(a)	(a)	—	—	—
	洗浄性(2)	—	—	—	—	(b)	(a)	—
	絶縁性	(a)	(b)	(b)	(c)	(b)	(a)	(a)

実施例 2-1～2-23

表 8 及び 9 に示す組成のフラックスに、三井金属工業(株)社製の平均粒径 $25\mu\text{m}$ のファインピッチ用はんだ粉末(はんだ粉末種(1)(Sn63/Pb37(重量比))、はんだ粉末種(2)(Sn/Ag2.9/Cu0.5(重量比)又ははんだ粉末種(3)(Sn/Zn8/Bi3(重量比))を混練し、はんだペーストを調製した。得られたはんだペーストに対するぬれ効力、ソルダーボール試験、ボイド発生、絶縁性、保存安定性及び残渣の洗浄性について評価した。結果を表 8 及び 9 に示す。

<ぬれ効力評価>

JIS Z 3284 の附属書 10 に準じて行った。評価は、以下の 1～4 の 4 段階の広がり度合いの区分表示に従った。

1：はんだペーストから溶解したはんだが試験版をぬらし、ペーストを塗布した面積以上に広がった状態、2：はんだペーストを塗布した部分は全てはんだがぬれた状態、3：はんだペーストを塗布した部分の大半は、はんだがぬれた状態(ディウェッティングも含む)、4：試験版ははんだがぬれた様子はなく、熔融したはんだは 1 つ又は複数

のはんだボールとなった状態(ノンウェッティング状態)。

<ソルダーボール試験(はんだの凝集度合い)>

JIS Z 3284 の附属書 11 に準じて行った。評価は、以下の 1~4 の 4 段階の広がり度合いの区分表示に従った。

1：はんだ粉末が溶融して、はんだは 1 つの大きな球となり、周囲にソルダーボールがない状態、2：はんだ粉末が溶融してはんだは 1 つの大きな球となり、周囲に直径 $75\mu\text{m}$ 以下のソルダーボールが 3 つ以下ある状態、3：はんだ粉末が溶融してはんだは 1 つの大きな球となり、周囲に直径 $75\mu\text{m}$ 以下のソルダーボールが 4 つ以上あり、半連続の環状に並んではいない状態、4：はんだ粉末が溶融してはんだは 1 つの大きな球となり周囲に多数の細かい球が半連続の環状に並んでいる状態、5：1~4 以外の状態。

<ボイド発生評価(接合の信頼性)>

60mm^2 の銅板に、厚さ $150\mu\text{m}$ のメタルマスクを用いて直径 $6\text{mm} \times 6$ 個のパターンを印刷後、大気雰囲気下でリフローした。次いで、カッターではんだと共に銅板を切断した後、該はんだ部分を顕微鏡により観察し、ボイドの発生状況を観察した。6 個のパターンについて大きさが $10\mu\text{m}$ 以上のボイドを計測し、1 個のパターン当たりの平均個数が 2 個未満の場合を合格、2 個以上の場合を不合格とした。

<絶縁性>

JIS Z 3284 に基づき絶縁抵抗試験を行った。 $10^{11}\Omega$ 以上を(a)、 $10^9\Omega$ 以上 $10^{11}\Omega$ 未満を(b)、 $10^9\Omega$ 未満を(c)とした。

<保存安定性評価>

はんだペースト製造後、 25°C で 7 日間保存する加速試験を行い、はんだペースト製造直後の粘度と加速試験後の粘度の比を指標として評価した。加速試験の条件は大略 3 ヶ月間、 5°C の冷蔵保管に相当する。粘度の測定は、(株)マルコム製のスパイラル粘度計で測定した。測定条件は、JIS Z 3284 のスパイラル方式に基づき行った。

<残渣の洗浄性評価>

導体幅 0.318mm 、導体間隔 0.318mm 、重ね代 15.75mm 、基板寸法 $50\text{mm} \times 50\text{mm} \times 1.6\text{mm}$ の楕形基板に、はんだペーストを塗布し、リフロー後の基板を、温度 30°C に調節した洗浄液に超音波中 5 分浸漬し、乾燥してから目視観察を行い、残渣の程度を 3 水準で評価した。尚超音波の発振周波数は 38kHz とした。

目視では残渣が確認できないものを(a)、僅かに残渣が認められるものを(b)、明らかに残渣が残留したものを(c)とした。尚、D-リモネンを用いた評価を洗浄性(1)、脱イオン水を用いた評価を洗浄性(2)、脱イオン水／イソプロパノール＝80／20(容積比)を用いた評価を洗浄性(3)とする。

＜リフロー後の残渣評価＞

洗浄性評価で使用した櫛形基板と同様な基板に、はんだペーストを塗布し、リフロ
ー後の基板の状態を目視観察して、残渣の程度を洗浄性評価と同様に評価した。

表 8

[illegible]

表 9

		実 施 例											
		2-13	2-14	2-15	2-16	2-17	2-18	2-19	2-20	2-21	2-22	2-23	
フ ラ ク ス 配 合 組 成 重 量 部	(P-3)	8.5	8.5	8.5	—	—	—	—	—	—	—	—	
	(S-2)	—	—	—	7	7	7	—	—	6	6	6	
	(S-3)	—	—	—	—	—	—	7	—	—	—	—	
	(S-4)	—	—	—	—	—	—	—	7	—	—	—	
	(A-1)	1	1	1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	PEG4000	0.5	0.5	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	
	PEG6000	—	—	—	1	1	1	1	—	1	1	1	
	トリメチロールプロパン	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	
	酸触媒	—	—	—	—	—	—	—	—	0.1	0.1	0.1	
	ベンゾトリアゾール	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5	0.5	0.5	
	TEG	—	—	—	2	2	2	2	—	2	2	2	
	ブチルカルビトール	—	—	—	—	—	—	—	2	—	—	—	
はんだ粉末種		(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(2)	(2)	(1)	(2)	(3)	
はんだ粉末量(重量部)		90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	
評 価 結 果	ぬれ効力	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	ソルゲートボール試験	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	ボイド発生	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	
	絶縁性	初期	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	
		100h 後	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	
	保存安定性 (Pa・s)	初期	230	235	245	400	430	470	490	395	225	230	229
		100h 後	240	236	249	420	460	500	520	420	226	235	235
	(Pa・s)	粘度上昇比	1.04	1.01	1.02	1.05	1.07	1.06	1.06	1.06	1.00	1.02	1.03
		リフロー後の残渣	—	—	—	—	—	—	—	(a)	—	—	—
残渣の洗浄性(1)		(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	—	(a)	(a)	(a)	

比較例 2-1～2-9

表 10 に示す市販の材料と種々のはんだ粉末とを所定の混合比率で配合、混練し、はんだペーストを調製した。得られたはんだペーストに対して実施例 2-1～2-23 と同様な評価を行った。結果を表 10 に示す。

尚、比較例 2-4 及び 2-7 の保存安定性評価における 100 時間後の粘度測定は粘度が高すぎて測定不能であった。

表 10

		比 較 例								
		2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9
フ ラ ク ス 配 合 組 成 重 量 部	天然ロジン	2.5	—	—	—	—	—	—	—	—
	重合ロジン	2.5	6	6	6	—	—	—	—	—
	PEG1000	—	—	—	—	6	6	6	—	—
	テトラエチングリコール	—	—	—	—	—	—	—	9	—
	グリセリン	—	—	—	—	—	—	—	—	9
	アジピン酸	0.6	1	1	1	1	1	1	—	—
	カスターワックス	0.8	—	—	—	—	—	—	—	—
	水添ひまし油	—	1	1	1	—	—	—	—	—
	ヒトキシエチルセルロース	—	—	—	—	1	1	1	—	—
	トリメチロールポパソ	—	—	—	—	—	—	—	1	1
	DEGHE	3.5	2	2	2	—	—	—	—	—
	TEG	—	—	—	—	2	2	2	—	—
はんだ粉末種		(2)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(2)	(2)
はんだ粉末量(重量部)		90	90	90	90	90	90	90	90	90
評 価 結 果	ぬれ効力	1	1	2	4	2	3	4	4	4
	ソルダーボール試験	2	2	4	5	3	4	5	5	5
	ボイド発生	合格	合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格
	絶縁性	初期	(b)	(b)	(b)	(b)	(b)	(b)	(a)	(a)
		100h 後	(b)	(b)	(b)	(b)	(b)	(b)	(a)	(a)
	保存 安定性 (Pa・s)	初期	400	400	450	500	420	470	530	390
		100h 後	490	490	610	—	490	670	—	420
		粘度上昇比	1.02	1.02	1.04	—	1.17	1.43	—	1.08
	リフロー後の残渣	—	—	—	—	—	—	—	(a)	(a)
	残渣の洗浄性(1)	(b)	(a)	(a)	—	—	—	—	—	—
	残渣の洗浄性(3)	—	—	—	—	(b)	(b)	—	—	—

実施例 3-1

図 2 に示す 250 μ m ピッチで Cu 導体 21 によりセラミック基板 20 に形成された配線パターン上に、実施例 1-1~1-17 で調製したフラックス 21 を薄く塗布した。配線にはんだバンプ 22 が 250 μ m ピッチで形成されたフリップチップ IC(224 個のバンプが形成されている)23 を、高精度マウンターを用いて実装した。フリップチップ IC 23 の電極は、Cu バンプ上に Sn/Ag3.0/Cu0.5(重量比)をはんだ形成したものである。実装後、大気中にてピーク温度を約 245°C でリフローした。その結果、いずれのフラ

ックスを用いたものも $250\mu\text{m}$ という微細ピッチにおいても良好にはんだ付できた。

実施例 3-2

フロー工程における噴流はんだ付によるはんだ付方法の例を図 3 に示す。端子 1a を有するシュリンク型の IC31、電極 2a を有するセラミックコンデンサー等のチップ部品 32 及び部品端子 33a を有する回路部品 33 を、図 3(a)に示すように基板 30 に仮接着した後、基板 30 の裏面より実施例 1-1～1-17 で調製したフラックスを全面に塗布した。得られた基板 30 を約 150°C で加熱するプレヒート工程を経て、噴流はんだ槽を通し、約 240°C で溶融したはんだに接触させ、ファンにて乾燥させた。その結果、フローはんだ付により回路部品の各接続端子が、図 3(b)に示されるようにはんだ 34 によって良好にはんだ付できた。

実施例 3-3

Ag 又は Cu 系厚膜で形成された配線を有するセラミック基板において、実施例 1-17 で調製したフラックスをその配線上に塗布した。図 4 に示すように、基板 40 を、Sn/Ag2.0/Pb36.0(重量比)の組成から成り、約 235°C に保持された溶融はんだ 41a の入った浴槽 41 に垂直に浸漬した。約 2 秒間浸漬した後、液面に対して約 45 度の角度で引き上げたところ、基板 40 の表面に若干量の材料が残っていた。この状態で、基板 40 を再びはんだ浴槽 41 中に垂直に約 3 秒間浸漬し、液面に対して約 45 度の角度でゆっくりと引き上げた。このようにしてディップされた基板 40 は、材料によっては、ほとんどフラックスが残存することなく、ランド部の形状や大きさに関わらず良好にはんだ付できた。材料が残存した場合も微量であり、エタノール等で除去可能であるか、その後の部品実装リフロー後に分解・揮発し、最終的には残渣とはならなかった。即ち、無洗浄でのはんだ付が可能であった。

尚、実施例 1-17 のフラックスに用いた、S-4 及び A-1 の熱重量分析の結果を図 5 に示す。図 5 より、S-4 及び A-1 は 250°C 付近で重量減少率がほぼ 100%になり、これらの材料を用いたフラックスは、リフロー後の残渣をほぼ皆無にできる。

実施例 3-4

実施例 2-1～2-23 で調製したはんだペーストを、それぞれ印刷法により基板配線上の所望する箇所印刷し、LSI、チップ抵抗、チップコンデンサーをはんだペースト上に載置した後、リフロー熱源により加熱してはんだ付した。リフロー熱源には熱風炉を用いた。リフロー条件は、Sn63/Pb37(重量比)のはんだペーストを用いた場合は、

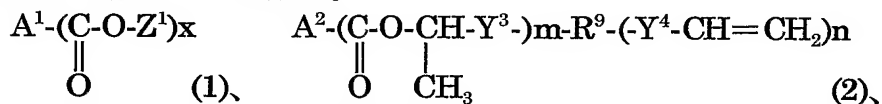
プレヒート温度を 130℃、プレヒート時間を 65 秒、トップ温度を 220℃、200℃以上の時間を 30 秒とした。Sn/Ag2.9/Cu0.5(重量比)のはんだペーストを用いた場合は、プレヒート温度を 150～170℃、プレヒート時間を 110 秒、トップ温度を 245℃、200℃以上の時間を 50 秒にした。Sn/Zn8.0/Bi3.0(重量比)のはんだペーストを用いた場合は、プレヒート温度を 140～160℃、プレヒート時間を 65 秒、トップ温度を 230℃、200℃以上の時間を 30 秒にした。この後、基板を冷却した。その結果、リフローはんだ付は良好であった。

請求の範囲

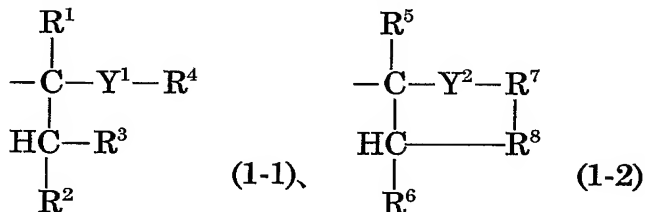
1)カルボン酸化合物とビニルエーテル化合物とを反応させて得た化合物(X)、無水カルボン酸化合物とヒドロキシビニルエーテル化合物とを反応させて得た化合物(Y)、及び酸無水物と多価アルコールとの反応物をジビニルエーテル化合物で付加重合させた化合物(Z)からなる群より選択された、ブロックされたカルボキシル基を有する少なくとも 1 種の化合物を含み、非硬化性であるはんだ用フラックス組成物。

2)化合物(X)が、酸価 5mgKOH/g 以下の化合物であり、化合物(Y)が、酸価 20mgKOH/g 以下、重量平均分子量 300~100000 の化合物であり、化合物(Z)が、酸価 10mgKOH/g 以下、500~500000 の化合物である請求の範囲 1 の組成物。

3)化合物(X)が、式(1)及び式(2)で示される化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種、化合物(Y)が式(3)で示される化合物、化合物(Z)が式(4)で示される化合物である請求の範囲 2 の組成物。



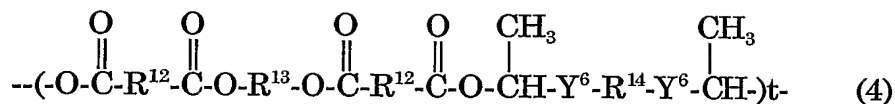
(式(1)中、x は 1~6 の整数を示し、A¹はカルボン酸残基から-(COO-)_xを除いた基を示し、Z¹は式(1-1)又は(1-2)を示す。



但し、R¹、R²、R³、R⁵及び R⁶は独立に水素原子又は炭素数 1~50 の有機基を示し、R⁴、R⁷及び R⁸は独立に炭素数 1~50 の有機基を示し、Y¹及び Y²は独立に酸素原子又はイオウ原子を示す。式(2)中、A²はカルボン酸残基から-(COO-)_mを除いた基を示し、Y³及び Y⁴は独立に酸素原子又はイオウ原子、R⁹は炭素数 1~50 の有機基を示す。m は 1~6 の整数、n は 0~5 の整数を示す。)



(式(3)中、R¹⁰は置換又は無置換の炭素数 1~50 の 2 価の脂肪族基もしくは芳香族基、R¹¹は炭素数 1~50 の 2 価の炭化水素基又はグリコール残基、Y⁵は酸素原子又はイオウ原子を示し、s は 1~500 の整数を示す。)



(式(4)中、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} は独立に2価の有機残基、 Y^6 は酸素原子又はイオウ原子を示し、 t は1~500の整数を示す。)

4)熱潜在性触媒、光触媒、活性剤、チクソ性付与剤、酸化防止剤、防錆剤及び溶剤からなる群より選択される少なくとも1種を更に含む請求の範囲1の組成物。

5)1分子中にカルボキシル基と加熱により化学結合を形成しうる反応性官能基を1個有する化合物を更に含む請求の範囲1の組成物。

6)請求の範囲1のフラックス組成物と、はんだ粉末とを含むはんだペースト。

7)請求の範囲1のフラックス組成物を基板の電極部に設ける工程(A)と、はんだバンブを形成した電子部品を準備する工程(B)と、工程(A)で得られた基板に工程(B)で準備した電子部品を搭載する工程(C)と、工程(C)で得られた電子部品を備える基板をリフローして実装する工程(D1)とを含むはんだ付方法。

8)請求の範囲1のフラックス組成物を基板の電極部に設ける工程(A)と、工程(A)でフラックス組成物を設けた基板に、フロー法又はディップ法によりはんだを供給する工程(D2)とを含むはんだ付方法。

9)請求の範囲3のはんだペーストを基板の電極部にプリントする工程(X)と、工程(X)で得られた基板に電子部品を搭載する工程(Y)と、工程(Y)で得られた電子部品を備える基板をリフローして実装する工程(Z)とを含むはんだ付方法。

1/3

図 1

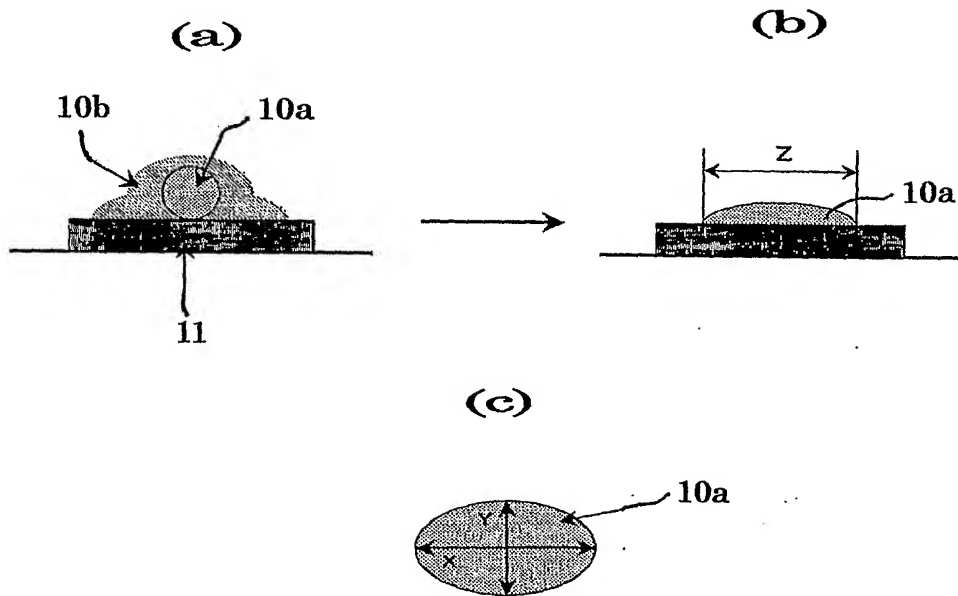
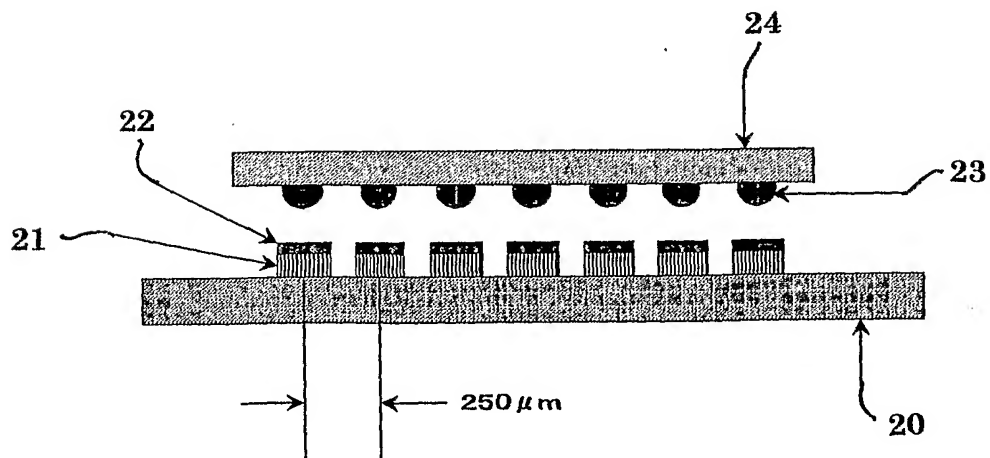


図 2



2/3

図 3

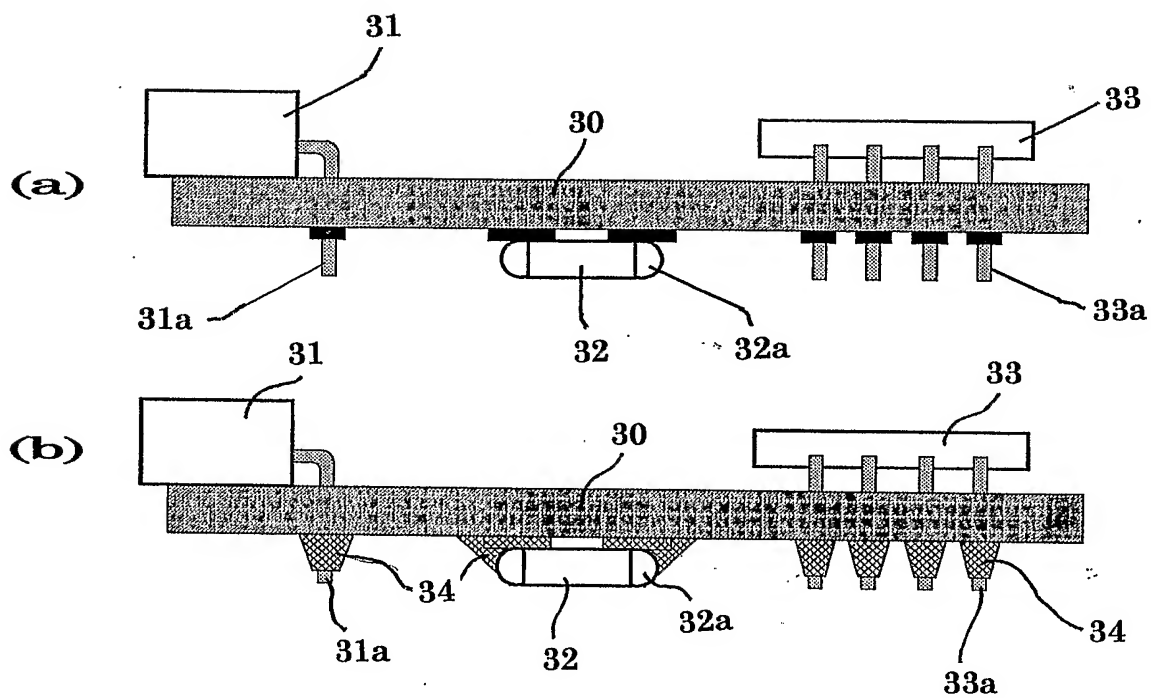
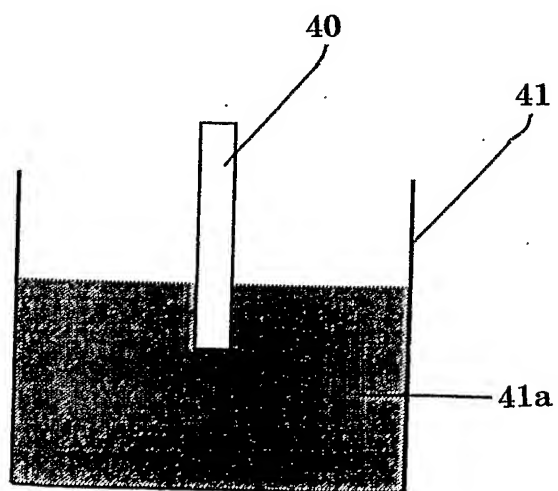


図 4



3/3

図 5

